

Analytical method and system for continuous monitoring of polymer melts involves sampling the main stream and measuring property values on the melt and extruded polymer by various instrumental methods**Patent number:** DE19934349**Publication date:** 2001-01-25**Inventor:** THIELE ULRICH (DE)**Applicant:** THIELE ULRICH (DE)**Classification:**

- **international:** C08G63/78; C08G69/04; C08G69/28; C08G85/00;
G01N33/44; G01N11/00; G01N30/02; G01N30/88;
C08G63/00; C08G69/00; C08G85/00; G01N33/44;
G01N11/00; G01N30/00; (IPC1-7): G01N11/00;
G01N21/71; G01N30/00; C08G85/00; C08F2/00;
C08G63/00; C08G69/00

- **europen:** C08G63/78; C08G69/04; C08G69/28; C08G85/00;
G01N33/44

Application number: DE19991034349 19990722**Priority number(s):** DE19991034349 19990722[Report a data error here](#)**Abstract of DE19934349**

Analytical system for continuous monitoring of polymer melts, e.g. polyester or polyamide, involves sampling the main stream, measuring melt viscosity by capillary rheometry, extruding the melt and measuring several other properties between die outlet and granulator, e.g. intrinsic viscosity by FT-IR, color values and absorbance by UV/VIS spectrometry. Analytical method and system for the continuous monitoring of polymer melts in production or processing, especially polyaliphatics, polyesters and polyamides. This involves (a) taking a definite amount of melt from the main stream with a melt pump, (b) measuring the melt viscosity by capillary rheology and calculating the intrinsic viscosity from this, and possibly also determining the filter value with a test filter, (c) extruding the melt through a die, cooling (e.g. in water or air), granulating and returning to the main granulate stream, and (d) analyzing the molten or solid extrudate between the die outlet and the granulator: (i) by FT-NIR or FT-Raman spectrometry to determine the intrinsic viscosity, carboxyl end group concentration, diethylene glycol content and the concentration of oligomers and monomers (and possibly other parameters); (ii) by UV/VIS spectrometry to determine absorbance, color values and UV transparency etc.; (iii) by dispersion photometry to determine opacity; (iv) by UV fluorescence spectrometry to measure thermal or oxidative degradation; (v) by laser dispersion spectrometry to determine the number and size distribution of defects, solid degradation products, additive agglomerates and gel particles; and (vi) to measure the surface roughness of the extruded product. Other types of analysis may also be carried out if required.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE LEFT BLANK



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 34 349 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 G 85/00

C 08 F 2/00

C 08 G 63/00

C 08 G 69/00

// G01N 21/71,11/00,
30/00

⑯ Anmelder:

Thiele, Ulrich, Dr., 63486 Bruchköbel, DE

⑯ Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Analysenverfahren zur kontinuierlichen analytischen Kontrolle von Polymeren bei denen Herstellung oder Verarbeitung

⑯ Die Erfindung betrifft ein Analyseverfahren zur kontinuierlichen analytischen Kontrolle von Polymeren bei deren Herstellung oder Verarbeitung, wobei an einem Teilstrom des Polymers zuerst die Schmelzeviskosität und die Filterfähigkeit gemessen werden, das Polymer dann zu einem Strang geformt wird und an diesem zwischen Austritt aus der Düse und einem Granulator im schmelzflüssigen oder erstarrten Zustand mittels verschiedener optischer Meßmethoden wie FT-NIR oder FT-Raman, UV-VIS, Streulichtmessung, Fluoreszenzmessung, Laserstreulichtmessung und Messung der Oberflächenrauhigkeit die wichtigsten Qualitätsmerkmale des Polymers kontinuierlich gemessen werden und am Austritt der Schmelze aus der Düse in einem die Düse umgebenden Gasdom die aus der Polymerschmelze ausgasenden Bestandteile mittels Gaschromatographie oder einer Kopplung Gaschromatographie - Massenspektroskopie in Art und Menge gemessen und erfaßt werden. Die so erhaltenen Qualitätsinformationen dienen zur Steuerung des Prozesses der Polymersynthese.

DE 199 34 349 A 1

DE 199 34 349 A 1

Beschreibung

Bei der Herstellung von Polymeren, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT), Nylon 6 (PA 6) oder Polyalkylenen, erfolgt die Analyse der gängigen chemischen Kennwerte in den meisten Herstellungsbetrieben nach wie vor überwiegend auf naßchemischem Wege. Folgende Kennwerte sind frequentiell für die Steuerung des Prozesses und zur Qualitätskontrolle zu messen:

- 10 Intrinsische Viskosität (IV), relative Viskosität (LV), Schmelzviskosität (MV)
- 15 Konzentrationen von COOH-, OH- oder NH₂-Endgruppen
- Äther der Diole (z. B. DiEG) und andere Nebenprodukte
- 20 Monomere
- Comonomiere, wie z. B. Isophthalsäure, Naphthalendicarbonsäure, Adipinsäure
- 25 Oligomere
- Katalysatoren
- Farbzahlen L, a, b
- 30 Trübung, Anteil an fein verteilten Ausfällungen und Verunreinigungen
- Schwarze Stippen, Ciele oder andere grobe Inhomogenitäten
- 35 TiO₂ Agglomerate (z. B. bei Textil-PTT)
- 40 Additivverteilung
- Niedermolekulare Begleitprodukte des thermischen Abbaues

Für die meisten Bestimmungsmethoden wird das Polymer in z. T. aggressiven oder giftigen Lösungsmitteln (z. B. Phenol, Tetrachlorethan, Dichlorphenol, Pentafluorisopropanol, H₂SO₄) gelöst. Einige Eigenschaften wie Farbzahlen – werden auch durch optische Methoden direkt am Granulat gemessen.

Mit der ständig steigenden Kapazität der Polymeranlagen nimmt auch das Risiko zu, durch spätes Reagieren auf Qualitätsabweichungen große Mengen an oil-spec-Material zu erzeugen. Dabei sind neben den rein chemischen Kennwerten des Polymers vor allem Informationen zu Farbe und Heterogenität der Schmelze von Interesse, da aus ihnen auf den mechanischen und thermischen Zustand der Anlage geschlossen werden kann. Weiterhin ist es von Interesse, Anzeichen von thermischer Zersetzung oder eingedrungenen Fremdstoffen frühzeitig zu erkennen. Es hat deshalb in den vergangenen zehn Jahren nicht an Versuchen gefehlt, eine effiziente on-line-Analytik zu entwickeln. Ein möglicher Lösungsweg ist bei der Herstellung von Granulat die Installation einer automatischen Probenahme und eines entsprechend automatisierten Analysensystems, wobei zwar mit Automaten, jedoch mit den herkömmlichen chemischen und physikalischen Methoden gemessen wird.

Ein anderer Ansatz ist die Nutzung der FT-NIR-Methode zur Bestimmung einer Reihe der o. g. Parameter direkt an der Schmelze. Dafür entwickelte z. B. die Firma Automatik bereits 1990 ein Analysengerät (IROS 100). Der Einsatz dieser Methode war unter den robusten Bedingungen der Industrie jedoch bis heute nicht sonderlich erfolgreich, da die optischen Messungen an einer Schmelze eine Küvette voraussetzen, die vom Polymer durchströmt wird. Aufgrund der hohen Prozeßtemperaturen von 200–350°C und der Eigenschaft der Polymerschmelzen, Niederschläge und Krusten an den Innenwänden der mit Polymer durchströmten Leitungen zu bilden, ist die Standzeit der Küvetten gering und der Aufwand für Reinigung und Neuinstallation hoch. Somit war diese Methode für den robusten Produktionsbetrieb bisher nicht geeignet.

Die kontinuierliche Messung von z. B. Intrinsischer Viskosität (IV), Diethylenglykol-Gehalt, COOH-Endgruppen und Kristallisationsgrad an Polyester in Granulatform wurde

für die Regelung und Kontrolle der Festphasenkondensation von der Firma Bühler in der Offenlegungsschrift DE 43 26 105 A1 vorgeschlagen. Bei dieser Art der at-line-Messung können Eigenschaften wie Trübung, Ausfällungen oder Oberflächeneigenschaften des Polymers und Verunreinigungen nicht mit erfaßt werden. Außerdem stellte sich heraus, daß die erhaltenen Meßwerte sehr stark von Granulatform und Kristallisationsgrad abhängig sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Analysenverfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, die es ermöglichen, eine Vielzahl der für die Produktionskontrolle der im Schmelzeverfahren hergestellten Polymere oder Polymergranulate wie z. B. Polyaliphaten, Polyestern und Polyamiden erforderlichen Analysen- und stoffbezogenen Prozeßinformationen an einer kontinuierlichen Probe mit hoher technischer Sicherheit und geringem Aufwand an Material und Personal zu messen, zu erfassen und zur Prozeßsteuerung in digitaler Form bereitzustellen.

Erfindungsgemäß werden dazu eine Kombination von Analysenverfahren sowie eine Vorrichtung vorgeschlagen, bei der die im Stand der Technik aufgeführten Nachteile weitgehend eliminiert werden können. Bei dem neuen Analysenverfahren wird so vorgegangen, daß die analytischen Messungen an einer unverfestigten, frei fließenden Polymerschmelze oder einem erstarrten und abgekühlten Polymerstrang oder Film durchgeführt werden, wobei an einer beliebigen Stelle der Schmelzeleitung nach dem Endreaktor oder Aufschmelzextruder oder direkt an der Granulierdüse eine bestimmte Menge an Polymerschmelze entnommen wird und über eine Schmelzepumpe einer separaten Ausstrudeldüse zugeführt wird, wobei der Schmelzestrang, der vorzugsweise in seiner Form rund oder oval sein kann (übliche Abmessungen eines Schmelzestranges an einem industriellen Stranggranulator sind z. B. am Schmelzeaustritt unmittelbar an der Düse 8–10 mm Durchmesser und nach dem Verzug in der Kühlzone im Abstand von > 1 m von der Düse 2–5 mm Durchmesser) nach Austritt aus der Düse z. B. in einem Wasserbad oder Luftbad verfestigt, abgekühlt und anschließend granuliert wird und die Messung einer Vielzahl von Parametern auf dem Weg zwischen dem Eintritt in die erfindungsgemäße Meßeinrichtung und dem Granulator an dem schmelzflüssigen oder erstarrten und abgekühlten Strang mittels verschiedener rheologischer, optischer und chromatographischer Analysenmethoden erfolgt. Die Meßstrecke der erfindungsgemäßen Meßeinrichtung beginnt demgemäß unmittelbar hinter der Schmelzepumpe und endet vor dem Granulator.

Erfindungsgemäß werden nach der Schmelzepumpe folgende Analysenmethoden angewendet:

- 50 1. Schmelze-Rheometer im Verlaufe der Schmelzeleitung bis zum Austritt aus der Strangdüse. Zur Ermittlung der Schmelzviskosität werden der Druckabfall an einer Kapillare und die Schmelztemperatur gemessen und über ein Computerprogramm korreliert, wobei es sinnvoll ist, die Schmelzeleitung selbst als geeignete Kapillare auszubilden.
- 55 2. Auf dem Weg zwischen der Schmelzepumpe und dem Austritt der Schmelze aus der Düse kann ein Testfilter zur Ermittlung des Filterwertes eingebunden werden.
- 60 3. Auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator können an dem schmelzflüssigen oder amorph erstarrten Strang u. a. folgende optische Messungen durchgeführt werden:
 - 65 – FT-NIR oder FT-RAMAN Spektroskopie für Intrinsische Viskosität
 - reaktive Endgruppen wie -COOH, -OH, -NH₂

Monomere oder Co-Monomere
Glykoläthergruppen
Oligomer-Konzentration
- Oberflächenbeschaffenheit des Stranges wie Rauhigkeit
- UV-VIS Spektroskopie für Farbe
UV-Durchlässigkeit
Messung der UV-Fluoreszenz zur Ermittlung thermischer oder oxydativer Schädigungen (hier soll z. B. kein Fluoreszenzspektrum aufgenommen werden, sondern einfach die integrale Intensität der durch UV-Licht angeregten Fluoreszenz gemessen werden)
Streulichtmessung für Ausfällungen und Trübung (Streulichtintensität als integrales Maß der ungelösten Verunreinigungen)
Laserstreuung für Stippen, Teilchen, Gele (Ermittlung Zahl und Größenverteilung von ungelösten Verunreinigungen, wobei insbesondere Stippen und black spots von Interesse sind).

4. Neben den optischen Messungen ist es vorteilhaft, die im Gasraum (13) unmittelbar am Austritt der Polymerschmelze ausgasenden Bestandteile der Schmelze mit einem Prozeßgaschromatographen oder einer Kopplung aus Gaschromatograph und Massenspektrometer kontinuierlich zu untersuchen. Dabei wird dem Gasraum eine definierte Menge inertes Spülgas zugeführt und über eine Dosiereinrichtung Gasproben zum Gaschromatograph/Massenspektrometer geführt. Je nach Polymerart finden sich im Gasraum die niedermolekularen Abbauprodukte wie z. B. Acetaldehyd bei der PET-Herstellung oder Tetrahydrofuran bei der PBT-Herstellung oder Acrolein bei der PTT-Herstellung. Auf diese Weise können u. a. Einbrüche von Fremdstoffen in die Rohstoffe, Sauerstoff oder Leckagen am Heizölsystem erkannt werden. Bei Prozeßstörungen insbesondere des thermischen Regimes wird die Veränderung des Niveaus der Abbauproduktmengen erkannt.

5. Die Granulatform und -größe des im Anschluß an die Messung granulierten Stranges wird so eingestellt, daß eine Zumischung dieses Granulates zu dem Hauptstrom erfolgt und keinerlei verfahrenstechnische Probleme bereitet sowie keine Materialverluste entstehen.

Die Art und Anzahl der Analysenmethoden ist nicht auf die genannten Verfahren begrenzt.

Aufbau und Anordnung der Analysenvorrichtung ist anhand der Skizze 1 demonstriert. Darin bedeuten:

- 1 Schmelzeleitung vom Reaktor oder Extruder zum Granulator
- 2 Probenahmestutzen
- 3 Einflanschung der Probenahme in die Schmelzeleitung
- 4 Dreiwege-Ventil
- 5 Extruder für Eichung und Spülung
- 6 Granulatrockner und Granulathopper
- 7 Luftrockner und Erhitzer
- 8 Schmelzepumpe
- 9 Druckmeßfühler für Messung der Schmelzeviskosität
- 10 Filterwechsler mit Filter und Leereinsatz
- 11 Düsenblock mit Düse und Filter
- 12 Spülgasdosierung
- 13 Gasdom
- 14 Gehäuse Gasdom

15 Polymerstrang
16 Gasdosierung zum GC/GC-MS
17 GC- oder GC/MS-Kopplung
18 UV-VIS Spektrosko
19 FT-NIR oder Raman Spektroskop
20 Streulichtmessung
21 Fluoreszenzmessung
22 Laserstreuulichtmessung, Teilchenzahl, Teilchengröße und Größenverteilung
23 Oberflächenmessung
24 Datenverarbeitung - Prozeßsteuerung - Labordatenvergleich
25 Strangverfestigung z. B. durch Wasser oder Luft
26 Umlenkrollen
27 Halte- oder Förderrollen
28 Granulator
29 Zwischenbehälter Prüfgranulat
30 Granulat Fördereinrichtung

20 Für die Ausführung des Verfahrens kann es vorteilhaft sein, die unter 18-23 genannten optischen Meßverfahren entweder vor oder nach der Strangverfestigung anzuordnen, wobei für die Anordnung immer die für das jeweilige Meßverfahren günstigste Position gewählt werden kann.

25 Für die Kalibrierung der einzelnen Meßmethoden wird so vorgegangen, daß über einen Laborextruder und ein in die Schmelzeleitung vor Eintritt in das Kapillarrheometer angebrachtes Dreiwegeventil der Meßeinrichtung eine Polymerschmelze zugeführt werden kann, deren Kennwerte bekannt sind.

30 Als eine vereinfachte Ausführungsform des Meßverfahrens können die Meßsonden direkt an einem oder an mehreren Strängen einer bereits vorhandenen Gießdüse einer Stranggranuliereinrichtung angeordnet werden, wobei diese Stränge z. B. aus dem Bereich des Granulators herausgeführt und an einem separaten Ort vermessen und anschließend auch separat granuliert werden.

35 Das beschriebene Meßverfahren ermöglicht es, die Ergebnisse der Messungen zur direkten Steuerung des Prozesses der Polymerherstellung zu nutzen.

Patentansprüche

1. Analysenverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle von Polymerschmelzen, bei deren Herstellung oder Verarbeitung, insbesondere von Polyälfiphaten, Polyester und Polyamiden **gekennzeichnet dadurch**, daß aus dem Hauptstrom einer Polymerschmelze mittels einer Schmelzepumpe eine definierte Schmelzemenge entnommen wird und zuerst nach dem Verfahren der Kapillarrheologie die Schmelzeviskosität gemessen wird und daraus die Intrinsische Viskosität errechnet wird und wahlweise anschließend der Filterwert anhand eines Testfilters ermittelt wird und die Schmelze dann einer Düse zugeführt und zu einem Strang geformt wird, der unterhalb der Düse in eine Strangverfestigung, z. B. ein Wasserbad oder Luftbad eintritt und nach Abkühlung granuliert wird, wobei das entstandene Granulat dem Hauptstrom an Granulat zugesetzt werden kann und auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator an dem schmelzflüssigen oder erstarrten Strang mittels eines FT-NIR- oder FT-RAMAN-Spektroskopes die Intrinsische Viskosität, die Konzentration an COOH-Endgruppen, der Gehalt an Dicthylenglykol, die Konzentration an Oligomeren und die Monomerkonzentration bestimmt werden, wobei andere Meßgrößen, die mittels der FT-NIR- oder FT-RAMAN-Spektroskopie be-

stimmbare sind in den Patentumfang eingeschlossen sind und an dem schmelzeflüssigen oder erstarrten Strang dem Granulator auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse mittels UV-VIS-Spektroskopie die Extinction, die Farbwerte sowie die UV-Durchlässigkeit bestimmt werden, wobei andere mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmbare Kenngrößen des Polymers in den Patentumfang eingeschlossen sind und auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator an dem schmelzeflüssigen oder erstarrten Strang mittels Streulichtmessung die Trübung gemessen wird und auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator an dem schmelzeflüssigen oder erstarrten Strang mittels UV-Fluoreszenz-Spektroskopie die thermische oder oxydative Schädigung des Polymers gemessen wird und auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator an dem schmelzeflüssigen oder erstarrten Strang mittels einer Laserstreulicht-Spektroskopie die Anzahl und Größenverteilung von Ausfällungen, feinsten Abbauprodukten, Additivagglomeraten und Gelteilchen gemessen und gezählt werden und auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düse und dem Granulator an dem schmelzeflüssigen oder erstarrten Strang die Oberflächenrauhigkeit des Stranges gemessen wird, wobei Anzahl und Art der Analysenmethoden nicht auf die genannten Verfahren begrenzt sind.

2. Analysenverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle von Polymerschmelzen nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß das sich im Gasdom um den Austritt des Schmelzestranges befindliche Gasgemisch unter Benutzung eines Prozeßgaschromatographen oder einer Kopplung aus Gaschromatograph und Massenspektrometer auf gasförmige Abbauprodukte oder Verunreinigungen des jeweiligen Polymers untersucht wird.

3. Analysenverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle von Polymerschmelzen nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß zur Kalibrierung der Apparatur und der damit durchgeführten Analysenmethoden die Möglichkeit vorgesehen ist, über einen Extruder und ein in die Schmelzeleitung vor Eintritt in das Kapillarrheometer angebrachtes Dreiwegeventil der Meßeinrichtung eine definierte Polymerschmelze zugeführt werden kann.

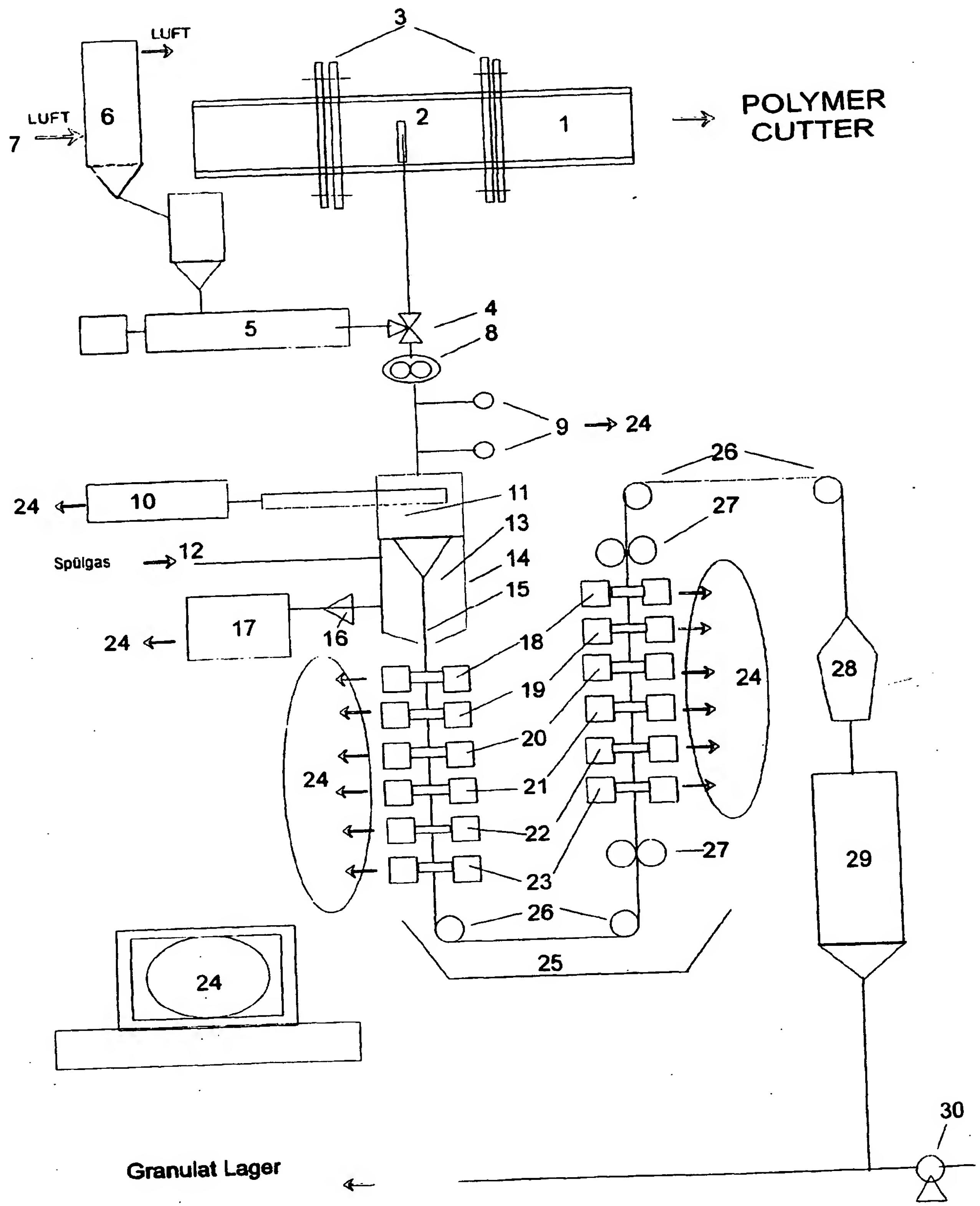
4. Analysenverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle von Polymerschmelzen nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Ergebnisse der Messungen aus Anspruch 1 und 2 zur direkten Steuerung des Prozesses der Polymerherstellung verwendet werden.

5. Analysenverfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Kontrolle von Polymerschmelzen nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß als eine vereinfachte Ausführungsform die Meßsonden direkt an einem oder an mehreren Strängen einer bereits vorhandenen Gießdüse einer Stranggranuliereinrichtung angebracht werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

SKIZZE: 1



002 064/593